

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JP-A-2001-096168

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT

AN 2001-477844 [52] WPIDS

DNN N2001-353669 DNC C2001-143379

TI Photocatalyst coating for wall surfaces of buildings, window glass,
contains polycondensate of organic polysiloxane and oxide semiconductor
photocatalyst which has visible light activity under photoirradiation.

DC A26 A82 D22 E32 G02 J01 J04 L01 L02 P42

PA (KANK-N) KANKYO DEVISE KENKYUSHO YG

CYC 1

PI JP 2001096168 A 20010410 (200152)* 11p <—

ADT JP 2001096168 A JP 1999-275283 19990928

PRAI JP 1999-275283 19990928

AN 2001-477844 [52] WPIDS

AB JP2001096168 A UPAB: 20010914

NOVELTY - The photocatalyst coating consists of polycondensate of organic polysiloxane compound and a photocatalyst. The photocatalyst is an oxide semiconductor which has oxygen defect by which the photocatalyst is stabilized and has visible light activity under photoirradiation.

USE - For outer wall surface, roof surface and window glass surfaces of buildings, blind, curtain, protection wall of road, inner wall of tunnel, internal equipment surface of vehicle, mirror surface (claimed).

ADVANTAGE - Photocatalytic activity can be provided on various goods. Superior hydrophilicity, fog prevention and dirt resistance are observed.

0.17%

(3)

【0005】また、光触媒を形成するために、種々の基板に酸化チタンを含有する微膜を形成する必要があり、酸化チタンを含有する微膜としては、例えば、特開平8-164334号公報、特開平8-67835号公報、特開平8-155308号公報、特開平10-66830号公報、特開第2756474号特許に記述のものを用いることができる。しかし、いずれの微膜も使用している酸化チタンが可視光線による光触媒活性を有するものではないため、十分な性能が得られなかったのが実状である。

【0006】そこで本発明の目的は、可視光線も利用可能な新たな光触媒を含有するコーティングを提供することにある。さらに本発明の目的は、上記コーティングを用いた物品を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、有機ポリシリキサン化合物の直鎖化合物及び光触媒粒子からなるコーティングであって、前記光触媒が安定した酸欠陥を有し、可視光照射下で活性を有する酸化物半導体であることとを特徴とする光触媒コーティングに関する。酸化物半導体としては、二酸化チタンを初めとして、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物及び酸化チタン-酸化ハフニウム複合酸化物等が挙げられる。上記光触媒としては、例えば、アナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸欠陥を有し、可視光照射下で優れた活性を有する触媒を挙げることができる。

【0008】また、本発明は、上記本発明のコーティングを基材表面に設けたことを特徴とする物品に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下本発明についてさらに説明する。本発明で使用する光触媒は、安定した酸欠陥を有する酸化物半導体であり、可視光照射下で活性を有するものである。上記酸化物半導体としては、例えば、二酸化チタン、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化チタン-酸化ハフニウム複合酸化物等が挙げられる。上記酸化物半導体は、ルチル型二酸化チタンまたはアナターゼ型二酸化チタンであることが、特に、酸化物半導体は、アナターゼ型二酸化チタンであることが、実用性が高いという観点から好ましい。

【0010】代表的な酸化物半導体であるアナターゼ型二酸化チタンの場合、上記光触媒は、可視光照射下で活性を有する触媒アナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸欠陥を有するものである。また、酸化物半導体が二酸化チタンである場合、上記光触媒は、X線回折(XRD)により得られる回折パターン中にアナターゼ型二酸化チタン以外のパターン（すなわち、非晶質に含有されない二酸化チタン）からなるものである。また、X線回折(XRD)により得られる回折パターン中に、可視光線に照射した二酸化チタン以外の二酸化チタン（すなわち、非晶質に含有されない二酸化チタン）からなるものである。例えば、水

素プラズマ処理方法または希ガス還元素プラズマ処理方法で得られる上記光触媒は、波長360nmの光を照射した時に得られるNO \times 酸化活性(=NO除去活性)を1.00とすると、波長460nmの光を照射した時に得られるNO \times 酸化活性(=NO除去活性)は、少なくとも3.0であり、好ましくは5.0以上であり、最も好ましくは8.0以上である。また、波長560nmの光を照射した時に得られるNO \times 酸化活性(=NO除去活性)は、少なくとも5であり、好ましくは1.0以上であり、最も好ましくは1.5以上である。

【0014】光触媒の活性が高いとされている石原直典(特)型のアナターゼ型二酸化チタンにおいては、波長360nmの光を照射した時に得られるNO \times 酸化活性(=NO除去活性)を1.00とすると、波長460nmの光を照射した時に得られるNO \times 酸化活性(=NO除去活性)はほぼ0であり、波長560nmの光に照射した場合は、ほぼ0であり、尚、上記NO \times 酸化活性(=NO除去活性)の測定には、光源として300Wキセノンランプを用い、日本分光照射装置により半値幅20nmの単色光を用い、波長360nm、460nm及び560nmの光は、いずれも半値幅20nmの単色光である。

【0015】このような、600nm付近までの波長域の可視光線に対して光触媒活性を示す触媒は、例えば、安定した酸欠陥を有する酸化チタンであって、真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が2.003~4であるシグナルが観察され、かつこのg値が2.003~4であるシグナルが観察され、かつこのg値が2.003~4であるシグナルは真空中、77Kにおいて少なくとも420nm~600nm範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合よりシグナルの強度が大きくなるものであることが出来る。上記条件下におけるESRにおいて測定される、g値が2.003~4であるシグナルは、酸化チタンの酸欠陥に帰属されるシグナルであることは、これまで知られている。しかし、上記シグナルが、420nm~600nm範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合より強度が大きくなる場合には、可視光活性の優れた光触媒となることはこれまでに知られていない。

【0016】真空中、77K、暗黒下で測定されたg値が2.003~4であるESRシグナルの強度I₀と真空中、77Kにおいて少なくとも420nm~600nm範囲の波長の光を照射下で測定したg値が2.003~4であるESRシグナルの強度I₁との比率(I₁/I₀)は、1を超えることが好ましく、より好ましくは、比率(I₁/I₀)は1.3以上であり、さらに好ましくは1.5以上である。さらに、上記に加えて、真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が1.96を有するT₁に帰属されるシグナルが実質的に観察されないものであることが、可視光活性に優れた光触媒であること

(4)

いう観点からは好ましい。

【0017】但し、用途によっては、真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が1.96を示すT₁に帰属されるシグナルが観察される。T₁を実質的に含有する光触媒を用いることが好ましい場合もある。T₁を實質的に含有する光触媒は、T₁に帰属されるシグナルが実質的に観察されない光触媒に比べて、可視光活性は劣るが、防曇効果等に優れたという観点からは好ましい。

【0018】酸化物半導体が二酸化チタン以外の酸化物半導体である場合も同様であり、紫外線下における光活性に加えて可視光のみによっても光活性化され、可視光による光活性化の程度は、酸欠陥量等により変化する。本発明で使用する光触媒の可視光照射下での活性は、酸化物半導体が本来有する酸化活性または還元活性である。さらに上記光触媒の可視光照射下での活性は、無機物又は有機物の分解活性であるか、殺菌活性である。

【0019】さらに、本発明に使用する光触媒である上記酸化物半導体粒子の粒子径は、本発明のコーティングの膜厚等と得られるコーティングの光触媒活性等を考慮して適宜決定することができる。光触媒粒子は、2次粒子の平均粒子径が、例えば、0.05~10 μ mの範囲であることが適当である。但し、コーティングの厚さ等を考慮して、この範囲に限られることなく適宜決定できる。酸化物半導体がアナターゼ型二酸化チタンの場合、1次粒子の平均粒子径は、例えば、1~300nmの範囲であることができるが、高い光触媒活性を有するといふ観点から、1次粒子の平均粒子径は10nm以下であることが好ましい。また、2次粒子の平均粒子径は、例えば0.1~5 μ mの範囲であることが適当である。

【0020】上記酸化物半導体からなる光触媒は、例えば、酸化物半導体を水素プラズマで処理または希ガス還元素プラズマ処理する方法であって、処理室内の大気投入が実質的にない状態で上記処理を行う方法により製造することができる。上記酸化物半導体は、例えば、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化チタン-酸化ハフニウム複合酸化物等である。酸化物半導体は、酸化チタン複合酸化物であることが、特に、酸化物半導体は、アナターゼ型二酸化チタンであることが、実用性が高いという観点から好ましい。

【0021】水素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波やラジオ波を照射した減圧状態において酸化物半導体に、水素ガスを導入することで水素プラズマを発生させ、このプラズマで酸化物半導体を所定時間曝露することで行うことができる。また、希ガス還元素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波を照射した減圧状態において酸化物半導体に、希ガス還元素

(7)

安定な酸度平衡を有する光触媒とすることで、本発明のコーティング及び物品を得ることもできる。基材がガラスや樹脂やセラミックス等の透明材料からなる場合には、光の干渉によるコーティングの発色を防止するという観点から、コーティングの膜厚は0.2μm以下とすることが好ましい。コーティングが薄ければ殆どは基材の透明度を創保することができ、更に、膜厚を得くればコーティングの附着性も一般には向上する。

【0037】本発明のコーティングは、可視光を含む光照射下で、被分解物を含有する媒体を照射させると、前記被分解物を分解させることができる。被分解物は、無機化合物、有機化合物、固相結晶及び液体物質からなる群から選ばれた少なくとも1種の物質であることができる。また、媒体は、例えば、水や空気であることができる。より具体的に、懸濁液や有機物質（例えば、置換酸化物やホルマリン）等を含むような物質、有機物（例えば、原油や石油製品を含む汚水や排水）等である。さらに、可視光を含む光は、太陽光線または人工光線であることができる。人工光線源は、可視光を含む光を供給できるものであればよく、例えば、蛍光灯、白熱灯、ハロゲンランプからの光線である。

【0038】本発明によれば、本発明のコーディングまたは物品からなる光軸線ユニットと、本発明のコーディングに可視光を含む光を照射するための光源とからなる光軸線装置を提供することが可能である。光軸線ユニットは、例えば、空気清浄機用のフィルターであることができる。また、可燃気を含む光を照射するための光源は、例えば、蛍光灯、白熱灯またはほかのランプであることができる。

【0033】少なくとも可視光線を含む光を照射した本発明の照明装置（物品）に該分解物を含む空気を接触させることで、空気が悪臭の原因物質を含む空気である場合、触媒との接触により空気に含まれる臭素の原因物質を分解し、悪臭を低減または除去することができ、また、空気が細菌を含む空気である場合、触媒との接触により空気に含まれる細菌の少なくとも一部を死滅させることができる。空気が触媒及び細菌を含む場合には、上記作用が待行し、現れる臭素及び細菌を含む場合

【0040】本発明のコーティングを用いることで、少なくとも可視光線を含む光を照射した本発明の光触媒膜または光触媒ユニット（物品）に被分解物を含む水を接触させることで、水が有機物を含有する場合、触媒との接触により、水中の有機物が分解することができ、水が有機物を含有する場合、触媒との接触により、水中の有機物を死滅させることができる。水が有機物及び細菌を含む場合には、上記作用が並行して得られることは勿論である。

【0041】本発明のコーティングは、上記のように物質を分解するのみならず、超微粒子¹⁰も示す。本発明のコーティングに光照射するとコーティングの表面が一高

度を超え水化される。表面、高湿度に水化されることも、蒸気圧を維持して、表面の親水性はある程度とされる。特許文献 1 に開示されているように、表面の親水性は水化物質が吸着される。時間の経過に伴い表面の親水性を失った場合でも、再び光照射すれば超親水性は回復する。本発明のコーティング層は、最初に超親水性にするためには、安定な超酸欠状態を有する酸化半導体からなる光活性のバンドギャップエネルギーにより高いエネルギーの遊星をもった任意の光源（本発明の場合、可視光を含む光線）を利用することができ、屋内外や夜間には、人工光源により光活性を光面化する。ことができ、例えば、蛍光灯や白熱灯によっても容易に親水性を維持し、或いは、回復させることができる。超親水性化された後には、比較的強い光によって超親水性を維持し、或いは、回復させることができる。

【0042】表面の銀膜水化は種々の用途に応用することができ、例えばは素材としては、車両用、道路ミラール、浴室用又は洗面所用鏡、歯科用鏡、装飾鏡、内視鏡、眼鏡、光学レンズ、写真レンズ、写真機、内視鏡、透明用レンズのようなレンズ；プリズム；鏡物や監視塔の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、宇宙船のような乗り物の窓ガラス；自動車の、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、モーター、オートバイ、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船の又は乗り物の窓ガラス、防塵用の又はスカーフ用ゴグル又はマスク（潜水用マスクを含む）のシールド；ヘルメットのシールド；冷凍食品陳列ケースのガラス；計測機器のカバーガラスを含む、本発明のコーティングを備えた透明部材に光を照射して光反射を光線化するごとにより、コーティングの表面を粗く水は個々の水流を形成することなく一様な水膜になるので、表面には光散乱性の曇りは発生しない。同様に、雪、氷や車両用バックミラーや車両用防雨や水しきを溶かすレンズやヘルメットのシールドが降雨や水しきを溶かしても、表面に付着した水滴は速やかに一様な水膜になるので、反射した目障りな水滴が形成されない。これにより、高度の境界と可視性を確保することができ、車両や交通の安全性を保証し、視々の作業や活動の効率を向上させることができる。

【0043】本発明のコーティングは、基材の表面を親水化することにより、基材の表面を降雨により自己洗浄（セルフクリーニング）することができ、基材は、例えば、金庫、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、それらの組み合わせ、それらの複合体、又はその他の材料で形成された建築物の外壁、窓枠、補強部材、窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶の上部及び下部の外装および塗装；紙板容器や物品の表面、防雨カバーおよび塗装；交通標識、各種表示装置、広告塔の外装および塗装を含む。基

材の表面は本発明のコーティングにより被覆される。建築物や屋外に配置された機械装置や物品は、日中は太陽光にさらされるので、光触媒性コーティングの表面は高度に親水化される。さらに、表面は時折降雨によりさらされる。親水化された表面が降雨を受ける都度、基材の表面に付着した煤塵や汚染物質は雨水により洗い流される。表面は自己浄化される。

【0044】光触媒性コーティングの表面は水と炭酸化合物が10°以下、好ましくは5°以下、特に約0°になる程度に高度に親水化されるので、炭酸化合物を多く含む都市環境だけでなく、結晶域物のような経年劣化も容易に表面から洗い流される。こうして、基材の表面は自然の作用により高度に自己浄化され、精淨に維持される。例えば、高層ビルガラスはきき作業は不要になるが、大層に省くことができれば、

【0045】本発明のコートィングを、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面に付け、表面を高硬度に親水化するにすることで、表面が汚れるのを防止することもでき、超親水化された表面は、大気中に浮遊する媒質のような汚染物を同時に雨水が流下するときに、汚染物が表面に付着するのを阻止する。従って、前述した媒質に表面に付着する自己浄化作用に拘束って、建物などの表面はほぼ恒久的に高硬度に滑性化維持される。木、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木材、石、セメント、コンクリート、それらの組み合わせ、又はそれらの混合物で形成された複合又は物品（例えば、建物の外装、建物の内装材、窓ガラス、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、換気扇、食器、鏡、調理レンジ、キッチンシンク、湯気鍋）の表面に本発明のコートィングを設けることができる。油や脂肪で汚れたこれらの物品を水に浸漬し、水で洗い、又は水で濯ぐと、油汚れは超親水化された表面から物理的に除去され、油汚れは超親水表面に吸収される。例えば、油や脂肪で汚れた食器を洗剤を使用することなく洗浄することもできる。

【0046】本発明のコーティングを光面起して表面を水濡れ表面とす、基材の表面に付着して部分結露水又は水濡れ表面を形成する、一様な水膜を形成する。この方法を例として結露交換器の放熱フィンに適用すると、結露交換器の放熱性能を増加させることができる。言い換え、この方法をレンズ、窓ガラス、風防ガラス、鏡箱に適用すれば、レンズ、窓ガラス、風防ガラス、鏡箱に適用することができる。

【0047】
【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。
実施例1

ナターゼ型二酸化チタン粉末(株)製ST-01) 1.0 g を 3500 ml の石英製反応管に収容した。の石英製反応管にRFプラズマ発生装置を接続し、反応系内を真空ポンプで排気した後、500 W の電磁波

(13. 56GH₂)を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、ブラズマを発生させた。そして、H₂ガス（流量を30ml/分）を系の圧力が約1ートルトとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を乾燥しながら30分間処理した。尚、ニクロム線による低圧加熱により石英管壁を400℃に加熱し、その温度を反応期間中維持した。なお、ブラズマ処理中は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態では、真空度が1ートルト上昇するのに1時間以上を要した。

【0048】得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法(XPS)により、チタンの2p電子に帰属されるピーク(458.8 eV(Ti2p_{3/2})及び464.6 eV(Ti2p_{1/2}))の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク(531.7 eV(O1s))の面積とを求めた。得られた面積比(O1s/Ti2p)は1.91であった。同様に、単、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比(O1s/Ti2p)は、2.00であった。また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比(O1s/Ti2p)も、1.91であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比(O1s/Ti2p)にも変化はなかった。また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料のESRスペクトルを測定した。測定は、真空中(0.1 Torr)、77 Kで行った。その結果、参考例1の試料(プラズマ処理したアナターゼ型二酸化チタン)は、420 nm以上の可視光で強度が弱くなる。このことから、試料を1週間大気中に放置した後、再度測定した際には増強された。また、参考例1の試料は、値が1.98にシフトを示すTi³⁺に帰属されるシグナルは観測されなかった。

【0049】 実施例1

参考例1で得られた地盤を含有する本発明のコーティング材によるインゾロペーブルの分解効果を以下に検討した。尚、以下の実施例において、「部」および「%」は特記しない限り重量基調による。パインダーとしてアルコキシシラン系パインダー（ヤキソモ（株）製）を用いた。このパインダーは、メチルトリメトキシシラン100重量部とコロイド状シリカの水分散液（固形分30%）10重量部との混合物を加水分解して調製されたものである。このパインダー100gと参考例1のサンプル500gと混合し、得られた混合物にインゾロピルアルコール50gを加えて燃料とした。100cm²のアルミ板に、厚さ1.5mmとなるように塗布し、180℃で20分間焼成乾燥した。

(9)

【0050】得られた光触媒コーティングを有するアルミ板（試験用試料）を、ガラス製ベージュ内に設置した。光線には、400nm以下の紫外線をカットするガラスフィルムを用い、かつ420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルムを用いた場合を可視光照射とした。また650nm以上の熱線をカットするガラスフィルムを用いた場合を全光照射とした。系内のアルデヒドを十分に酸化した後、インプロパノールを反応室内に注入して、所定濃度（1000ppm）の反応ガスとした。インプロパノールが吸着平衡に達した後、所定時間照射を行った。光線は、ガスクロマトグラフ（FID）で分析した。光線

| セネンラング | セネンラング | セネンラング | セネンラング | セネンラング |
|---------|--------|---------|--------|---------|
| （可視光照射） | （全光照射） | （可視光照射） | （全光照射） | （可視光照射） |
| 実測例1 | 100ppm | 300ppm | 300ppm | 300ppm |
| 比較例1 | 0ppm | 240ppm | 240ppm | 240ppm |

【0052】実施例2（NOxの酸化活性測定）

実施例1で作製した試験用試料をバイレックスガラス製反応容器（内径160mm、高さ25mm）内に設置した。光線には300nm以下の紫外線を用い、日本光照射装置により半価線20nmの単色光として、光を照射した。上配反応容器に温度0%の乾燥空気（NO:1.0ppm）を1.6リットル/分の流速で連続的に供給し、反応出口におけるNOの濃度をモニターした。NOの濃度は、オゾンを用いた化学発光法により測定した。24時間のモニタリングの結果、NOの濃度を求めた。結果を表2に示す。比較のため、未処理のアナターゼ型二酸化チタン粉末（石原産業（株）製ST-01）を用いて作成した試験（比較例2）を用いた試験の結果を表3に示す。

【0053】

【表2】

| 測定波長 (nm) | NO除去濃度 (%) |
|-----------|------------|
| 360 | 27.6 |
| 430 | 8.5 |
| 470 | 7.2 |
| 520 | 2.3 |
| 570 | 1.6 |

【0054】

【表3】

| 測定波長 (nm) | NO除去濃度 (%) |
|-----------|------------|
| 360 | 28.8 |
| 430 | 4.1 |
| 470 | 1.6 |
| 520 | 0 |
| 570 | 0 |

【0055】上記表2に示す結果から、作成した試験用試料（本発明のコーティング）は、少なくとも600nmまでの可視光によって窒素酸化物を除去する効果を有す

射後のアセトン濃度生成量を表1に示す。比較のため、プラズマ処理しない試料についても同様に試験をし、散布した試料を用いた試験の結果を比較例1として表に示した。下記表1に示す結果から試験用試料は、可視光によってインプロパノールに対する高い光分解性を有することが分かる。また、比較例の試料（未処理のアナターゼ型二酸化チタン粉末（石原産業（株）製ST-01）を用いて作成した試験を用いた）は、インプロパノールに対する可視光による光分解性は有さなかった。

【0051】

【表1】

ることが分かる。一方、比較例のコーティングは、可視光によって窒素酸化物を酸化除去する効果を殆ど示さなかった。

【0056】実施例2

アナターゼ型二酸化チタン粉末（60メッシュ以下）10gと200mlの石英製反応管に取付けた。この石英製反応管をプラズマ処理装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、4.00Wの電圧（2.45GHz）を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、テスラコイルによってプラズマを発生させた。そして、H₂ガス（流量3.0ml/分）を系内の圧力が約1トールとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を吸着しながら30分間照射した。なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態で真空度が1トール上昇するの

【0057】得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法（XPS）により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（458.8eV (Ti2p3/2) 及び464.6eV (Ti2p1/2)）の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（531.7eV (O1s)）の面積とを求めた。得られた面積比（O1s/Ti2p）は、1.91であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比（O1s/Ti2p）は、2.00であった。また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（O1s/Ti2p）も、1.91であった。さらに、この試料の1ヶ月後の面積比（O1s/Ti2p）にも変化はなかった。また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。また、上記プラズマ

処理前の試料及び処理後の試料のESRスペクトルを測

(10)

定した。真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、プラズマ処理後の試料には、処理前の試料に観測されなかったg値が1.98を示す13に帰属されるシグナルが観測された。即ち、参考例1の試験（プラズマ処理したアナターゼ型二酸化チタン）は、通常のアナターゼ型二酸化チタンには見られないg値1.982にピークが観測された。また、このピークは、加熱により減少した。

【0058】実施例3（耐水性試験）

参考例2で得られたプラズマ処理したアナターゼ型二酸化チタン（石原産業（株）製ST-01）50gを、実施例1と同様のアルコキシラン系バインダー（オキソモ（株）製）100gとインプロパノール60gを混合して試験料とし、試験用コンクリート平板（JIS A 5304、15×

| 放置前 | 放置後 |
|---------|---------|
| 実施例3 | 比較例3 |
| 試験直後と同様 | 試験直後と同様 |
| 試験直後と同様 | 試験直後と同様 |

【0060】実施例4（耐水性）

参考例1で得られた光触媒を含有する本発明の透明なコーティングによる耐水性効果を以下に検討した。テストキシンラン（和光純薬）0.60gと参考例1で得られた光触媒1.07gとエタノール20.89gと純水0.36gを混合し、コーティング溶液を調製した。このコーティング溶液をデッピング法によりガラス基板の表面に塗布した。このガラス基板を約90分間約160℃の温度に保持することにより、テストキシンランを加水分解と脱水縮重合に付し、参考例1で得られた光触媒粒子が固定形シリカのバインダーで結着された透明なコーティングを基板表面に形成した（実施例4）。チタニアとシリカの重量比は約1であった。

【0061】得られたガラス基板を数日間暗所に放置した後、光源には、400nm以下の紫外線をカットする（株）製）を用い、かつ420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルム及び650nm以上の熱線をカットするガラスフィルムを用いて、可視光を約1時間照射し

15×6cm）に刷毛を用いて塗布し、180℃で20分間乾燥させたものを試験とした。上記で作製した耐水性試験用試料は、海水循環水中に曝露する、海水シャワー中に曝露する、及び曇外（泥付付）に曝露する、3種類の状態で、それぞれ1年間放置した。放置前及び放置後の試験は、外観検査（汚れの量）で比較した。結果を表4に示す。試験の比較のため、プラズマ処理を行わない原料（未処理のアナターゼ型二酸化チタン（石原産業（株）製ST-01）を用いた試験とコンクリート平板に刷毛を用いて塗布して作製した試験を同様の試験を行い結果を比較例3として表に示した。

【0059】

【表4】

【0062】

【発明の効果】本発明によれば、可視光活性を有する光触媒をコーティングを供給することができる。このコーティングを用いることで、種々の物品に光触媒を付与することができ、また、物品の表面に超親水性や防曇性及び防汚性等を付与出来る。

フロントページの続き

(5)Int. Cl. 7

C 09 D 5/16

183/04

識別記号

C 09 D 5/16

183/04

F I

C 09 D 5/16

183/04

「フロント」(参考)

(11)

Fターム(参考) 4D076 CA37 CA39 CA45 EB43
4G047 CA02 CB04 CC03 CD03 CD07
4G089 IA08 BA00 BA02A BA02B
BA04A BA04B BA05A BA07A
BA08A BA14A BA14B BA16A
BA17 BA18 BA20A BA22A
BA22B BA48A BB04A BB06A
BC12A BC50A BC51A BC52A
BD05A BE32A BE32B CA01
CA07 CA08 CA10 CA11 CA13
CD10 EA07 EB16Y EB19
EC22X EC27 ED02 FA03
FB06 FB23
4J002 CP031 DA038 DE096 DE136
DE186 DJ008 DJ017 FA087
FD017 FD146 FD186 FD196
FD208 GD00 GH01
4J038 DL021 DL031 HA216 HA436
HA446 KA04 PB05